Einwirkung von Acetaldehyd
auf
bernsteinsaures Natrium
bei
Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

IGNAZ FRÄNKEL

aus Würzburg.

STRASSBURG
Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz
(Heitz & Mündel)
1889.

Nachstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Fittig im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich hiermit für den mir im Laufe dieser Arbeit so reichlich erteilten Rat und Beistand meinen innigsten Dank aus.

DEM ANDENKEN

MEINER ELTERN

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542721_0146

Ueber die Einwirkung von Acetaldehyd auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Die Frage nach dem chemischen Verlauf bei der sogenannten Perkinschen Reaction gab die Veranlassung zu den ausgedehnten Untersuchungen Fittigs und seiner Schüler über die Einwirkung von Aldehyden auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Es gelang denselben nachzuweisen, dass die Condensation zwischen bernsteinsaurem Natrium und Aldehyden — einerlei ob dieselben der aromatischen oder der aliphatischen Reihe entnommen sind — in der Weise vor sich geht, dass sich Laktonsäuren von zu erwartender Struktur bilden. Die theoretischen Ansichten Fittigs erhielten so ihre Bestätigung durch die Untersuchungen von Jayne,[1] Schneegans,[2] Delisle,[3]

---

[1] Ann. d. Chem. 216, p. 97.

[2] Ann. d. Chem. 227, p. 85.

[3] Inaug.-Diss. Strassburg 1885.

Zanner[1] und Schmidt;[2] Miller[3] liess einen gechlorten Aldehyd auf bernsteinsaures Natrium einwirken und erhielt die Trichlormethylparakonsäure.

Das Studium dieser Laktonsäuren ist von grossem Werte, indem man von denselben aus auf einfachem Wege zu den um Kohlensäure ärmeren Laktonen und ungesättigten einbasischen Säuren gelangen kann.

Ganz besonders interessant ist die Eigenschaft der Laktonsäuren zum Teil schon bei der trockenen Destillation, leichter aber bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf ihre Ester in die isomeren ungesättigten zweibasischen Säuren überzugehen.

Die bei der Einwirkung von bernsteinsaurem Natrium auf die Aldehyde entstehenden Laktonsäuren stellen sich ihrer Constitution nach als Homologe der Parakonsäure dar. Diese letztere, deren Constitution durch ihre Entstehung aus Itachlor(brom)-brenzweinsäure[4] gegeben ist, geht nun bei der trockenen Destillation vollständig in Citrakonsäureanhydrid über und unterscheidet sich durch dies merkwürdige Verhalten wesentlich von ihren Homologen, welche bei der Destillation vorwiegend ungesättigte einbasische Säuren, Laktone und nur ganz untergeordnet die isomeren zweibasischen

---

[1] Inaug.-Diss. Strassburg 1886.

[2] Inaug.-Diss. Strassburg 1887.

[3] Inaug.-Diss. Strassburg 1888.

[4] Swarts, Zeitschrift f. Chem. 1867, p. 648; Fittig, Ann. d. Chem. 188, p. 76.

Säuren liefern. Die Entstehung der letzteren ist bis jetzt thatsächlich nachgewiesen worden bei der Terebinsäure,[1] Propylparakonsäure[2] und Isobutylparakonsäure;[3] doch dürften sie wahrscheinlich auch bei den analog verlaufenden Reaktionen in geringer Menge entstanden und dabei übersehen worden sein.

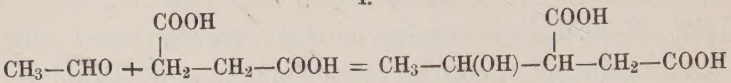
Es war nun von Interesse zu sehen, wie sich das nächst höhere Homologe der Parakonsäure in dieser Hinsicht verhalten würde, und übertrug mir daher Herr Professor Fittig die Ausführung dieser Arbeit, nachdem schon Herr Michel im hiesigen Laboratorium Versuche in dieser Richtung angestellt und dabei die zu erwartende Methylparakonsäure erhalten hatte.

Die Bildung dieser Säure verläuft vollkommen analog derjenigen der übrigen substituirten Parakonsäuren. Es tritt im ersten Teil der Reaktion nach Art der Wurtz'schen Aldolsynthese Condensation zwischen dem Acetaldehyd und der Bernsteinsäure ein, und dann spaltet sich in der zweiten Phase des Prozesses aus der entstandenen Oxyverbindung Wasser ab, indem nach der von Fittig[4] aufgestellten Regel zwischen der Carboxylgruppe und dem zu derselben in γ-Stellung befindlichen Hydroxyl Laktonbindung eintritt:

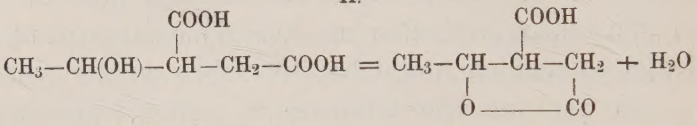
---

[1] Geisler, Ann. d. Chem. 208, p. 37.
[2] Schmidt, Inaug.-Diss. Strassburg 1887.
[3] Schalk, gef. Privatmitteilung.
[4] Ann. d. Chem. 208, p. 116.

I.



II.



Darstellung der Methylparakonsäure.

Fein pulverisirtes, bei 140° getrocknetes bernsteinsaures Natrium wird mit der für 1 Molekül berechneten Menge Essigsäureanhydrid und etwas mehr als der berechneten, ungefähr der anderthalbfachen Menge Acetaldehyd in zugeschmolzenen Röhren zuerst 12 Stunden auf 100° und dann 24 Stunden lang auf 115—120° erhitzt. Es ist vorteilhaft, etwas mehr als die berechnete Menge Aldehyd anzuwenden, weil immer ein beträchtlicher Teil desselben durch Polymerisation der Reaktion entzogen wird.

Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich ziemlicher Druck, der von dem überschüssigen Aldehyd herrührt. Der Röhreninhalt hat feste Consistenz angenommen und zeigt eine gelbbraune Farbe.

Das Reaktionsprodukt wurde mit heissem Wasser in einen geräumigen Kolben gespült, wobei sich auf der Oberfläche ein dunkelbraunes Oel abschied. Dasselbe wurde abgehoben und einmal der Destillation

unterworfen. Zwischen 110 und 130° ging eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit von stechendem Aldehydgeruch, zweifellos Paraldehyd, über. Als das Thermometer über 200° gestiegen war, wurde die Destillation unterbrochen. In dem Kolben blieb eine kohlige Masse zurück.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen wurde hierauf die wässerige Lösung von dem noch darin gelösten Aldehyd befreit. Dieselbe wurde dann auf ein kleines Volumen gebracht, mit Salzsäure stark angesäuert und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine stark braun gefärbte Masse zurück, welche in viel Wasser gelöst wurde. Durch Filtriren durch Watte konnte dieselbe von dem grössten Teile eines braunen Harzes befreit werden.

In der wässerigen Lösung hat man nun Essigsäure, Bernsteinsäure sowie die neugebildete Säure. Durch wiederholtes Abdampfen auf dem Wasserbad und häufiges Umrühren wird die Essigsäure verjagt, worauf eine von Krystallen durchsetzte teigartige Masse zurückbleibt, welche im Exsiccator erstarrt und eine strahlige, von vielen Punkten ausgehende Struktur annimmt.

Um die Laktonsäure von der Bernsteinsäure zu trennen, wird der trockene feste Rückstand mit kaltem Chloroform behandelt. Die leicht in Lösung gegangene Laktonsäure hinterbleibt nach dem Entfernen des Chloroforms als eine stark hy-

groskopische Masse, welche allmählich in wavellitähnlichen Formen erstarrt.

Die durch in Wasser ebenfalls leicht lösliche, harzige Substanzen noch stark verunreinigte Säure wird zunächst im Exsiccator möglichst von Feuchtigkeit befreit. Nach vielfachen Versuchen bewährte sich das Benzol als geeignetstes Reinigungsmittel. Das trockene Rohprodukt wird am besten so oft mit Benzol ausgekocht, als noch etwas in Lösung geht. Es ist dabei nötig, dass die Säure, welche sich als schwerere dickflüssige Schicht am Boden des Kolbens sammelt, durch Aufkochen über freiem Feuer in innige Berührung mit dem Benzol gebracht wird. Beim Erkalten setzt sich der grösste Teil der Säure ölig ab, während ein anderer Teil sich an den Gefässwänden in Krystallen abscheidet. Durch Berühren mit diesen kann man den flüssig gebliebenen Teil ebenfalls leicht zum Erstarren bringen. Man sammelt nun sämmtliche Krystallisationen und presst sie zwischen Filtrirpapier gut ab. Noch vorteilhafter lässt sie sich in einer Centrifuge durch Abschleudern von den adhärerirenden öligen Substanzen befreien. Das Umkrystallisiren setzt man nun so lange fort, bis sich die Säure aus Benzol nicht mehr flüssig, sondern direkt fest abscheidet; die reine Säure krystallisirt dann in schönen, seideglänzenden Blättchen. Aus dem zum Abpressen benutzten Fliesspapier kann man noch einen grossen Teil der Säure gewinnen, indem man

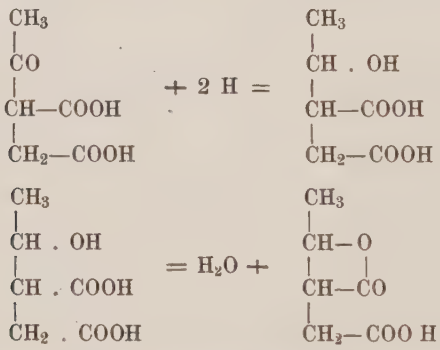
dasselbe mit Wasser auskocht und die nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende Masse auf die angegebene Weise behandelt. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Säure liegt bei 78—79°. Lässt man nun erkalten und wiederholt die Schmelzpunktbestimmung, so findet man denselben bei 83—84°, und dieser Schmelzpunkt ändert sich nicht mehr. In den meisten anderen Lösungsmitteln wie Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton, ist die Säure ausserordentlich leicht löslich; aus Ligroin, in dem sie nur wenig löslich ist, krystallisirt sie in feinen Nädelchen. In Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich. Durch geringe Verunreinigungen wird der Schmelzpunkt bedeutend erniedrigt.

Die Ausbeute an reiner Säure ist verhältnismässig keine sehr gute, da viel Aldehyd bei der Reaktion polymerisirt wird. Sie beträgt ungefähr 15—16% der Theorie. Aus den von Herrn Michel herrührenden Analysen ergiebt sich die empirische Zusammensetzung $C_6H_8O_4$. Die Säure entsteht also durch Zusammentritt von 1 Mol. Acetaldehyd mit 1 Mol. Bernsteinsäure unter Austritt von Wasser.

Dass sich wirklich die Laktonsäure und nicht etwa eine isomere zweibasische Säure gebildet hat, ergiebt sich aus dem Studium der Salze. Nach Analogie mit den anderen Laktonsäuren bildet die Methylparakonsäure zwei Reihen von Salzen: laktonsaure, die nach der Formel $C_6H_7O_4\overset{I}{M}$ resp. $(C_6H_7O_4)_2\overset{II}{M}$ und oxysaure, die nach der Formel $C_6H_8O_5M_2$ resp.

$C_6H_8O_5\overset{II}{M}$ zusammengesetzt sind. Entsprechend ihren Beziehungen zu der Parakonsäure resp. Itamalsäure fällt ersteren die Bezeichnung «methylparakonsaure», letzteren die Bezeichnung «methylitamalsaure» Salze zu.

Bemerkt sei hier, dass die Methylparakonsäure bereits früher auf einem anderen Wege von Gantter[1] dargestellt wurde. Derselbe liess Natriumamalgam auf Acetbernsteinsäureester einwirken und erhielt so eine Säure, welche er als Aethylidenhydratsuccinsäure bezeichnete und der er folgende Formel gab:



Er erhielt auf diese Weise einen braungefärbten Syrup, welcher nach längerem Stehen im Vakuum vollständig zu einem Krystallkuchen erstarrte. Den Schmelzpunkt der durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigten Säure fand er bei 84—85°. Den Syrup hielt er für die Oxysäure, ohne für diese Annahme einen Beweis zu erbringen. Nach den im hiesigen

[1] Inaug.-Diss. Würzburg 1878; Bischoff und Rach, Ann. d. Chem. 234, p. 80.

Laboratorium gemachten Erfahrungen sind die γ-Oxysäuren äusserst unbeständig und zerfallen schon beim Freiwerden aus ihren Salzen in Wasser und die entsprechenden Laktonsäuren.

Laktonsaure Salze.

Methylparakonsaures Baryum.

Eine abgewogene Menge Säure wurde in Wasser gelöst und mit fein aufgeschlämmtem Baryumcarbonat in geringem Ueberschuss in der Kälte neutralisirt. Die filtrirte Lösung wurde eingedampft und zur Krystallisation stehen gelassen. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich aus ganz concentrirter Lösung in feinen Nädelchen ab. In Alkohol ist es unlöslich. Das krystallisirte Salz enthält $3\,^1/_2$ Mol. Krystallwasser, die es bei 100° verliert.

0,2046 gr der lufttrockenen Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0265 gr H_2O und lieferten 0,0987 $BaSO_4$.

Für $(C_6H_7O_4)_2\,Ba + 3\,^1/_2\,H_2O$

	berechnet	gefunden
Ba	28,19 %	28,34 %
H_2O	12,96 %	12,95 %

Für wasserfreies Salz (0,1781 gr) $(C_6H_7O_4)_2\,Ba$

	berechnet	gefunden
Ba	32,39 %	32,56 %

Methylparakonsaures Calcium.

Das Calciumsalz wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie das Baryumsalz. Es ist ebenfalls in

Wasser ausserordentlich leicht löslich und kann nur aus ganz concentrirter Lösung in undeutlichen Krystallaggregaten erhalten werden. Das lufttrockene Salz enthält $2\,^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

0,3155 gr der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,0385 gr H_2O und lieferten 0,1145 gr $CaSO_4$.

Für $(C_6H_7O_4)_2\,Ca + 2\,^1/_2\,H_2O$

	berechnet	gefunden
Ca	10,78 %	10,68 %
H_2O	12,13 %	12,20 %

Für wasserfreies Salz (0,2770 gr) $(C_6H_7O_4)_2\,Ca$

	berechnet	gefunden
Ca	12,27 %	12,17 %

Methylparakonsaures Silber.

Dieses Salz ist bereits von Herrn Michel analysirt worden. Dasselbe krystallisirt nach seinen Angaben in schönen verwachsenen Prismen, die sehr beständig sind.

Methylitamalsaure Salze.

Methylitamalsaures Baryum.

2 gr Methylparakonsäure wurden in Wasser gelöst und mit frisch bereitetem Barytwasser ungefähr eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nachdem durch Einleiten von Kohlensäure und Abfiltriren die Lösung von überschüssigem Baryumcarbonat befreit war, wurde dieselbe auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach dem Erkalten schied sich das

Baryumsalz als amorphe gallertartige Masse ab, welche im Exsiccator zu einer porzellanartigen Masse erstarrte. Lässt man jedoch das abgeschiedene Salz längere Zeit unter der Mutterlauge stehen, so verändert es sein Aussehen und nimmt deutliche krystallinische Struktur an. Die Krystallisationsfähigkeit ist bei dem Baryumsalz jedoch nur wenig ausgeprägt.

Das so gewonnene Salz enthält lufttrocken 3 Mol. Krystallwasser.

0,3050 gr der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,0463 gr H_2O und lieferten 0,2037 gr $BaSO_4$

Für $C_6H_8O_5Ba + 3\ H_2O$

	berechnet	gefunden
Ba	39,03 %	39,27 %
H_2O	15,38 %	15,18 %

Für wasserfreies Salz 0,2587 gr $C_6H_8O_5$ Ba

	berechnet	gefunden
Ba	46,13 %	46,29 %

Methylitamalsaures Calcium.

Die Darstellung des methylitamalsauren Calciums wurde auf dieselbe Weise vorgenommen wie die des Baryumsalzes. Beim Eindampfen der Lösung schied sich das Salz in Krystallen ab, welche sich beim Erkalten wieder vollständig auflösten. Das Calciumsalz ist also in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem und zeigt ein analoges Verhalten wie die Calciumsalze von mehreren anderen homologen Säuren. Man erhält das Salz krystallisirt durch Verdunsten der Lösung im Exsiccator. Es ist

in warmem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in Nädelchen, welche lufttrocken 3 Mol. Krystallwasser zurückhalten.

0,2670 gr der lufttrockenen Substanz verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0567 gr H_2O und lieferten 0,1421 gr $CaSO_4$.

Für $C_6H_8O_5Ca + 3\ H_2O$

	berechnet	gefunden
Ca	15,71 %	15,65 %
H_2O	21,26 %	21,23 %

Für wasserfreies Salz (0,2103 gr) $C_6H_8O_5Ca$

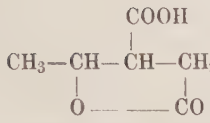
	berechnet	gefunden
Ca	20,00 %	19,87 %

Methylitamalsaures Silber.

Das methylitamalsaure Silber wurde ebenfalls von Herrn Michel untersucht und als weisser flockiger Niederschlag erhalten.

Destillationsprodukte der Methylparakonsäure.

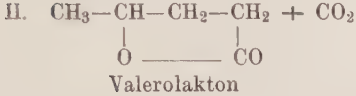
Bei der Destillation der Methylparakonsäure konnten vier verschiedene Produkte nachgewiesen werden: Eine einbasische ungesättigte Säure, Aethylidenpropionsäure (I), Valerolakton (II) und zwei isomere zweibasische ungesättigte Säuren (III), welche nach den Beziehungen, in denen sie zu der Itakon-, resp. Citrakonsäure stehen, als Methylitakon- und Methylcitrakonsäure bezeichnet werden sollen. Ferner destillirt ein Teil der Methylparakonsäure unverändert mit über:



Methylparakonsäure.

I. $C_4H_7 . COOH + CO_2$

Aethylidenpropionsäure.

II. 

Valerolakton

III. $C_4H_6(COOH)_2$

Methylita(citra)konsäure.

Behufs Destillation der Methylparakonsäure wurden je 15 gr der reinen trockenen Säure in einem entsprechenden Destillirkolben vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Die Säure schmolz zu einer farblosen Masse, welche sich im Verlauf der Destillation gelblichrot färbte. Ein eingetauchtes Thermometer zeigte, dass bei 200° schwache Kohlensäureentwickelung begann, ohne dass jedoch namhafte Mengen überdestillirten. Die Gasentwickelung gestaltete sich bei 240—260° zu einer ganz regelmässigen. Da sich später zeigte, dass es inbetreff der Ausbeute an zweibasischer Säure vorteilhafter ist, die Temperatur bei der Destillation nicht zu hoch steigen zu lassen, wurde dieselbe so geregelt, dass ein dem Ansatz gegenüber befindliches Thermometer nicht über 210—220° stieg. Die Zersetzungstemperatur liegt also bedeutend höher als der Siedepunkt der entstandenen Produkte. Nach Beendigung der Destillation blieb in dem Fraktionirkölbchen nur

eine unbedeutende Masse kohliger Substanz zurück. Das Destillat bestand aus einer gelben öligen Flüssigkeit, welche den Geruch der ungesättigten Säuren besass und sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischte.

Nachweis des Laktons.

Um zu sehen, ob sich bei der Destillation neutrale Körper gebildet hatten, wurde das mit dem mehrfachen Volum Wasser verdünnte Destillat in der Kälte mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natrium neutralisirt, bis die Reaktion auch nach starkem Umschütteln noch deutlich alkalisch blieb. Hierbei entstand zum Schlusse eine milchige Trübung. Die Lösung wurde nun sofort mit Aether ausgeschüttelt, wobei ein rotgelbes Oel in denselben überging. Nach möglichster Entfernung des Wassers und Aethers betrug die Menge desselben nur ungefähr 4 % der angewandten Laktonsäure. Zum Trocknen wurde es in einem engen Röhrchen mit einem Stück frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat kräftig durchgeschüttelt und darauf aus einem kleinen Kugelrohre destillirt. Nach zweimaliger Rectification und nochmaligem Behandeln mit Kaliumcarbonat ging ein ganz schwach gelb gefärbtes fast geruchloses Oel über, welches zwischen 204 —206° siedete. Eine damit ausgeführte Elementaranalyse gab folgende Resultate :

0,2580 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,1913 gr H_2O und 0,5727 gr CO_2

Für $C_5H_8O_2$

	berechnet	gefunden
C	60,00 %	60,54 %
H	8,00 %	8,23 %

Dass der Kohlenstoffgehalt bei der Analyse zu hoch gefunden wurde, mag wohl daher rühren, dass es bei der geringen Menge nicht möglich war, das Lakton weiter zu reinigen. Der Siedepunkt des Valerolaktons ist von Messerschmidt[1] bei 205—206° gefunden worden.

Das neutral reagirende Oel wurde hierauf zur Darstellung des Baryumsalzes mit Barytwasser eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Einleiten von Kohlensäure und Abfiltriren des überschüssigen Baryumcarbonats wurde die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet. Das Salz konnte nicht krystallisirt erhalten werden, sondern hinterblieb als gelblich gefärbter Syrup, welcher im Exsiccator gummiartig eintrocknete. In warmem absolutem Alkohol löste sich dasselbe leicht auf und erhärtete nach dem Verdunsten desselben zu einer spröden Masse. Nach nochmaligem Auflösen in Alkohol wurde das Salz bei 100° getrocknet und analysirt.

0,2731 gr Substanz lieferten 0,1720 gr $BaSO_4$.
Für $(C_5H_9O_3)_2$ Ba

	berechnet	gefunden
Ba	36,93 %	37,02 %

Das Salz besass also, wie zu erwarten, die Zu-

[1] Ann. d. Chem. 280, p 97.

sammensetzung des γ-oxyvaleriansauren Baryums und stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Messerschmidt und von Wolff aus Valerolakton dargestellten Salze überein, wie ja auch der Siedepunkt des Laktons mit dem des Valerolaktons selbst nahe übereinstimmt.

Die ungesättigte einbasische Säure $C_5H_8O_2$.

Die alkalische Lösung der Destillationsprodukte wurde nach Entfernung des überschüssigen Aethers mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether so lange ausgeschüttelt, bis nichts mehr in denselben überging. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel wurde nun mit Wasserdämpfen überdestillirt, bis das Destillat nicht mehr oder nur noch schwach sauer reagirte. Das schwach milchig getrübte Destillat wurde mit Natriumcarbonat genau neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende Natriumsalz wurde nun in einer engen Röhre unter guter Kühlung mit einer Mischung gleicher Volumina conc. Schwefelsäure und Wasser zersetzt. Auf Zusatz von etwas Wasser und nach einigem Stehen schied sich die Säure als gelb gefärbtes Oel an der Oberfläche ab und konnte direkt abgehoben werden. In der Salzlösung bleibt nur eine geringe Menge Säure zurück. Das abgehobene Oel wurde mit wenig Wasser gewaschen, um noch anhaftende Spuren von Schwefelsäure zu entfernen und dann direkt der Destillation unterworfen. Nachdem der grösste Teil

des Wassers übergegangen und die Temperatur bis 190° gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt. Das Thermometer stieg nun langsam, blieb bei 195—197° eine Zeit lang constant und stieg dann noch bis über 215°. Das übergegangene wasserhelle Oel wurde nun wiederum fraktionirt, jedoch konnte auch bei wiederholter Destillation kein constanter Siedepunkt erhalten werden. Im Verlauf der Destillation färbte sich der klare Kolbeninhalt immer gelb und hinterliess etwas kohlige Substanz. Dies Alles deutete darauf hin, dass bei der Destillation geringe Zersetzung eintrat. Das bei 195—197° annähernd constant Uebergegangene wurde analysirt, jedoch zeigten die Resultate immer weniger Kohlenstoff und Wasserstoff, als für die zu erwartende Säure $C_5H_8O_2$ berechnet war. Auch die Analysen der dargestellten Salze liessen 1—2% Metall zu viel finden. Die Säure war demnach offenbar noch mit einer anderen Substanz verunreinigt. Es zeigte sich nun bald, dass es am vorteilhaftesten sei, dieselbe in ihr gut krystallisirendes Baryumsalz überzuführen und so zu reinigen. Sämmtliche Fraktionen wurden daher in das Baryumsalz verwandelt, und bei späteren Destillationen wurde das mit Wasserdämpfen übergegangene Destillat direkt mit Barytwasser neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Hierbei schied sich ein in Wasser schwer lösliches Baryumsalz in beträchtlicher Menge ab, von dem bei weiterem Eindampfen noch mehr erhalten werden konnte. Da dieses Baryumsalz in der Hitze

ausserordentlich viel schwerer als in der Kälte löslich ist, wurde heiss abfiltrirt und die Mutterlauge so lange eingedampft, bis sich in der Hitze nichts mehr abschied. Dieses Baryumsalz ist, wie sich herausstellte, das Salz einer zweibasischen, mit Wasserdämpfen ebenfalls flüchtigen Säure, der weiter unten zu besprechenden Methylcitrakonsäure.

Die Mutterlauge von diesem Salze schied nun nach weiterem Concentriren beim Erkalten ein in hübschen zu Sternen verwachsenen Nädelchen krystallisirendes Salz ab, welches durch nochmaliges Umkrystallisiren sich leicht reinigen liess. Dies ist das Baryumsalz der einbasischen Säure. Das Salz wurde nun in einer engen Röhre mit einem Gemisch gleicher Volumina conc. Salzsäure und Wasser zersetzt, das abgeschiedene Oel mit wenig Wasser gewaschen und fraktionirt. Die durch langsame Destillation zunächst von der grössten Menge des gelösten Wassers befreite Säure siedete nach einmaliger Rectification constant bei 193—194°. Sie bildet ein farbloses Oel, welches in einer Kältemischung bei —15° nicht erstarrte. Sie löst sich in der 10—12fachen Menge Wasser und kann aus dieser Lösung durch Kochsalz wieder abgeschieden werden. Die Säure besitzt einen eigentümlichen, an Hydrosorbinsäure erinnernden Geruch. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig.

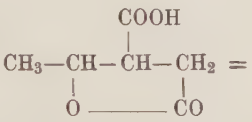
Die Analyse ergab die empirische Zusammensetzung $C_5H_8O_2$.

0,2448 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,5361 gr CO_2 und 0,1789 gr H_2O.

Für $C_5H_8O_2$

	berechnet	gefunden
C	60,00 %	59,73 %
H	8,00 %	8,12 %

Aus der Zusammensetzung der Säure und der weiter unten beschriebenen Salze ergiebt sich, dass bei der Destillation der Methylparakonsäure unter Kohlensäureabspaltung eine ungesättigte Säure entsteht. Da dieselbe leicht in das isomere Valerolakton übergeführt werden kann, so folgt, dass das γ-Kohlenstoffatom ein ungesättigtes sein muss. Wenn man nun von der immerhin möglichen Trimethylenformel absieht, so kann die Kohlensäureabspaltung in zweierlei Richtung erfolgen. Die doppelte Bindung muss sich entweder zwischen den βγ- oder zwischen den γδ-Kohlenstoffatomen befinden. Aus der Methylparakonsäure könnte entweder eine Säure von der Formel I oder von der Formel II entstehen:



I. $CH_2 = CH—CH_2—CH_2—COOH$

II. $CH_3—CH = CH—CH_2—COOH$

$+ CO_2$

Erstere Säure ist nun die schon lange bekannte Allylessigsäure. Zeidler,[1] der diese Säure zuerst aus

[1] Ann. d. Chem. 187, p. 41.

dem Allylacetessigester darstellte, giebt ihren Siedepunkt zu 182° an; Conrad,[1] der sie durch Destillation der Allylmalonsäure gewann, fand ihren Siedepunkt bei 184°; Messerschmidt[2] fand ihn bei 187—189°; Marburg[3] endlich verglich die nach den beiden Methoden dargestellten Säuren und fand ihren Siedepunkt identisch bei 186—187°.

Wenn ich vorgreifen und die erhaltenen Resultate behufs Vergleichung hier anführen darf, so unterscheidet sich die aus der Methylparakonsäure dargestellte ungesättigte Säure wesentlich von der Allylessigsäure durch ihren um 7° höheren Siedepunkt und durch die ihr mangelnde Eigenschaft, ein krystallisirtes Dibromadditionsprodukt zu liefern. Ferner zeigen die Silbersalze geringe Verschiedenheit, indem das allylessigsaure Silber in schönen Nadeln krystallisirt, während das Silbersalz meiner Säure sich in prächtigen perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet. Und wenn ich dies noch anführen darf, so unterscheidet sich meine Säure durch ihren eigentümlichen hydrosorbinartigen Geruch von der Allylessigsäure, welche einen schwach valeriansäureartigen Geruch besitzt.

Nach alledem kann kein Zweifel sein, dass meine Säure nicht die Allylessigsäure ist, und muss ihr daher die Konstitution $CH_3—CH=CH—CH_2—COOH$

[1] Ann. d. Chem. 204, p. 170.

[2] Ann. d. Chem. 208, p. 93.

[3] Inaug.-Diss. Strassburg 1887.

zukommen. Dementsprechend wäre ihr der Name Aethylidenpropionsäure beizulegen.

In jüngster Zeit haben Th. Zinke und Fr. Küster[1] die aus Brenzcatechin oder o-Amidophenol erhaltene Pentachlorbutencarbonsäure mit Natriumamalgam reducirt und dabei eine ungesättigte Säure $C_5H_8O_2$ erhalten. Dieselbe bildet eine zwischen 192—195° siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Genannte Forscher fassen dieselbe als Propylidenessigsäure auf. Nach den angegebenen Eigenschaften: Siedepunkt, Salzen und der Unfähigkeit ein krystallisirtes Dibromadditionsprodukt zu liefern, könnte dieselbe ganz wohl mit der aus Methylparakonsäure erhaltenen Säure $C_5H_8O_2$ identisch und sonach Aethylidenpropionsäure sein. Diese Frage liesse sich wohl am leichtesten entscheiden durch Bromwasserstoffanlagerung an die von Zinke und Küster erhaltene Säure. Falls dieselbe eine $\beta\gamma$ ungesättigte Säure ist, so müsste sie beim Kochen mit Wasser Valerolakton bilden, während dies eine $\alpha\beta$ ungesättigte Säure nicht thun könnte.

Ferner scheint meine Säure verschieden zu sein von der von Marburg[2] aus der Methylvinakonsäure durch trockene Destillation erhaltenen Säure. Die letztere unterscheidet sich von der Aethylidenpropionsäure durch ihren etwas niedrigeren Siedepunkt

---

[1] Berichte XXII, p. 486.

[2] Inaug.-Diss. Strassburg 1887.

(190,5—191,5°) und durch ihre Salze. Ferner konnte Marburg ein festes Bromadditionsprodukt erhalten.

Die Konstitution der durch Destillation der Laktonsäuren erhaltenen ungesättigten Säuren ist mit Sicherheit jetzt nur bei der Phenylisocrotonsäure[1] nachgewiesen. Da dort das δ-Kohlenstoffatom dem Benzolring angehört, so kann aus ihr nur die βγ ungesättigte Säure entstehen.

Delisle erhielt bei der Destillation der Aethylparakonsäure eine mit der Hydrosorbinsäure identische Säure und zerlegte dieselbe durch Schmelzen mit Kalihydrat in Buttersäure und Essigsäure. Danach wäre der Ort der doppelten Bindung zwischen dem γ- und δ-Kohlenstoffatom. Ob jedoch die Spaltung der ungesättigten Säuren mit Kali sicheren Aufschluss über ihre Konstitution zu geben vermag, muss bei der energischen Wirkung und der hohen Temperatur, bei der die Reaktion verläuft, noch dahingestellt bleiben.

Aethylidenpropionsaures Baryum.

Das Baryumsalz dieser Säure ist sehr gut charakterisirt und kann, wie angegeben, wegen seiner grossen Krystallisationsfähigkeit leicht zur Reindarstellung der Säure benutzt werden. Es wird dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit Baryumcarbonat. Nach dem Filtriren dampft man die Lösung bis zur Krystallhaut ein. Beim Erkalten scheidet sich

[1] Ann. d. Chem. 216, p. 97.

das Salz in glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nädelchen ab, die sich bei der Analyse als krystallwasserfrei erwiesen.

0,2537 gr der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,1758 gr $BaSO_4$.

Für $(C_5H_7O_2)_2$ Ba

	berechnet	gefunden
Ba	40,89 %	40,74 %

Aethylidenpropionsaures Calcium.

Dieses Salz wird erhalten durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in voluminösen Blättchen ab, welche sich auch in Alkohol leicht lösen. Das lufttrockene Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

I. 0,3367 gr der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,0197 gr H_2O und lieferten 0,1790 gr $CaSO_4$

II. 0,2269 gr verloren bei 100° 0,0160 gr H_2O und lieferten 0,1199 gr $CaSO_4$.

Für $(C_5H_7O_2)_2$ Ca + H_2O

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	7,03 %	5,85 %	7,04 %
Ca	15,62 %	15,64 %	15,54 %

Für wasserfreies Salz $(C_5H_7O_2)_2$ Ca.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Ca	16,80 %	16,61 %	16,71 %

Aethylidenpropionsaures Silber.

Das Silbersalz wurde aus der concentrirten Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat als weisser, voluminöser Niederschlag ausgefällt. Derselbe löste sich

in warmem Wasser unter geringer Zersetzung auf und krystallisirte beim Erkalten in prächtigen, weissen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Das Salz ist sehr voluminös und gegen Licht ziemlich beständig. Zur Analyse wurde es im Exsiccator bis zu constantem Gewichte getrocknet und ergab folgende Zahlen:

0,2139 gr Substanz lieferten 0,2283 gr CO_2 und 0,0680 gr H_2O und hinterliessen 0,1117 gr Ag.

Für $C_5H_7O_2Ag$

	berechnet	gefunden
C	28,98 %	29,11 %
H	3,38 %	3,52 %
Ag	52,17 %	52,22 %

Bromwasserstoffadditionsprodukt der Aethylidenpropionsäure.

2—3 gr der Säure wurden in einem engen Stöpselcylinder unter guter Eiskühlung mit ungefähr dem gleichen Volumen rauchender bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zusammengebracht, wobei die Säure unter starker Wärmeentwicklung in Lösung ging. Es wurde hierauf noch eine Zeit lang gekühlt und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach längerem Stehen schied sich das Bromwasserstoffadditionsprodukt als farbloses Oel auf der Oberfläche ab. Dasselbe wurde noch einige Tage unter öfterem tüchtigem Umschütteln mit der Bromwasserstoffsäure in Berührung gelassen und dann abgehoben. In einem flachen Schälchen wurde es neben feuchtem Kalihydrat von Bromwasserstoffsäure und über

Schwefelsäure von Feuchtigkeit befreit. Als nach einigen Tagen nur noch geringe Abnahme zu beobachten war, wurde eine Brombestimmung ausgeführt, welche folgendes Resultat gab:

0,2787 gr Substanz lieferten 0,282 gr Ag Br.
Für $C_5H_9BrO_2$

	berechnet	gefunden
Br	44,20 %	43,06 %

Die auf diese Methode bereitete Bromvaleriansäure stellt ein in Wasser untersinkendes Oel von schwachem Geruch dar. Um dieselbe in das Lakton überzuführen, wurde sie am Rückflusskühler mit dem mehrfachen Volum Wasser gekocht. Sobald das Wasser ins Sieden kommt, geht das Oel unter heftigem Aufkochen momentan in Lösung. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Na_2CO_3 alkalisch gemacht und zur Gewinnung des Laktons mit Aether ausgeschüttelt.

Valerolakton.

Das aus der alkalischen Lösung ausgeschüttelte Lakton blieb nach möglichster Entfernung des Aethers und Wassers als neutrales, schwach riechendes Oel zurück. Dasselbe wurde in einem engen Rohre mit frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und darauf destillirt. Es ging sogleich constant bei 205 bis 206° über, zeigte also im Siedepunkt vollständige Uebereinstimmung mit dem von Messerschmidt

und von Wolff dargestellten Valerolakton. Mit Wasser mischte es sich in jedem Verhältnis. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2875 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,6317 gr CO_2 und 0,2127 gr H_2O.
Für $C_5H_8O_2$

	berechnet	gefunden
C	60,00 %	59,92 %
H	8,00 %	8,22 %

Zum weiteren Vergleich wurde noch das Silbersalz hergestellt.

Oxyvaleriansaures Silber.

Durch Kochen mit Barytwasser wurde das Valerolakton in das Baryumsalz übergeführt.

Das für die γ-Oxyvaleriansäure so charakteristische, von Wolff zuerst dargestellte Silbersalz wurde auf Zusatz von Silberlösung als krystallinischer Niederschlag erhalten. In heissem Wasser löste sich derselbe unter geringer Zersetzung auf und krystallisirte daraus in glänzenden, breiten Nadeln.

0,2983 gr im Vacuum getrocknetes Salz hinterliessen 0,1432 gr Ag.
Für $C_5H_9O_3Ag$

	berechnet	gefunden
Ag	48,00 %	48,00 %

Dibromvaleriansäure

Da die von Messerschmidt[1] aus Allylessigsäure dargestellte Dibromvaleriansäure sehr gut charakterisirt ist, so war es zur näheren Vergleichung

[1] Ann. d. Chem. 208, p. 100.

der Allylessigsäure und der von mir dargestellten Säure von Interesse, das entsprechende Bromderivat der letzteren zu untersuchen.

2 gr der Säure wurden in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst und unter guter Kühlung aus einem Tropftrichter die ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöste berechnete Menge Brom tropfenweise zufliessen gelassen. Im Anfang ist die Reaktion sehr energisch, indem jeder Tropfen augenblicklich entfärbt wird. Erst gegen Ende der Reaktion tritt bleibende Rötung ein, indem sich zugleich schwache Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar macht. Das Produkt wurde noch einen Tag stehen gelassen und der Schwefelkohlenstoff dann durch einen trockenen Luftstrom entfernt. Es hinterblieb ein gelblich gefärbtes Oel von eigentümlichem Geruch, welches auch nach langem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte und nur etwas dickflüssiger wurde.

Die Darstellung des Bromadditionsproduktes wurde wiederholt ausgeführt, jedoch mit demselben Erfolge; es hinterblieb stets als ein dickflüssiger Syrup von gelblicher Farbe, welcher auch durch Einbringen eines Partikelchens des krystallisirten Allylessigsäuredibromids nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Auf eine weitere Reinigung des Produktes musste daher verzichtet werden.

I. 0,3390 gr der ersten Darstellung lieferten 0,470 gr AgBr.
II. 0,4580 gr der zweiten Darstellung lieferten 0,6560 gr AgBr.

Für $C_5H_8Br_2O_2$

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Br	61,54 %	59,00 %	60,95 %

Methylcitrakonsäure.

Es wurde bereits oben, bei der Darstellung der Aethylidenpropionsäure angeführt, dass beim Uebertreiben mit Wasserdämpfen der bei der Destillation der Methylparakonsäure entstehenden Produkte sich im Destillat kein einheitlicher Körper befindet, sondern dass sich daraus durch Ueberführen in das Barytsalz eine schwer lösliche Barymverbindung in beträchtlicher Menge abscheiden lässt. Bei näherer Untersuchung hat sich herausgestellt, dass diese Verbindung das Baryumsalz einer gut krystallisirenden, mit der Methylparakonsäure isomeren Säure ist.

Um diese zu gewinnen, zersetzt man am besten das Baryumsalz mit mässig concentrirter Salzsäure und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibt ein Oel, welches bald dickflüssig wird und zu einer aus glänzenden Prismen bestehenden Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wird im Exsiccator möglichst von Feuchtigkeit und durch Trocknen auf Fliesspapier von einer geringen Menge eines anhaftenden Oeles befreit.

In Wasser ist die neue Säure leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator in grossen, dicken Prismen, welche wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Aus-

gebildet sind die Prismenzone und die Pyramide, doch war es nicht möglich, Messungen damit vorzunehmen, da die Flächen keinen guten Reflex gaben. Aus Benzol krystallisirt die Säure in Nadeln.

In warmem Chloroform löst sie sich auf, bildet aber damit leicht übersättigte Lösungen, was man jedoch durch Hineinbringen eines Krystallsplitters vermeiden kann. Sie scheidet sich dann daraus ebenfalls in prächtigen Prismen ab. In 3—4 cm langen Nadeln kann man sie erhalten, wenn man die Lösung in Chloroform mit Ligroin überschichtet und die beiden Flüssigkeiten sich allmählich mischen lässt. Der Schmelzpunkt der aus Chloroform umkrystallisirten Säure wurde constant bei 100—101° gefunden. Die empirische Zusammensetzung ergiebt sich aus der Analyse zu $C_6H_8O_4$.

0,2537 gr der im Exsiccator getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4650 gr CO_2 und 0,1338 gr H_2O.

Für $C_6H_8O_4$

	berechnet	gefunden
C	50,00 %	49,99 %
H	5,56 %	5,86 %

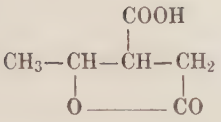
Die Säure ist also mit der Methylparakonsäure isomer und aus derselben bei der Destillation durch Umlagerung entstanden. Sie ist eine starke zweibasische Säure, wie sich aus dem Studium ihrer Salze ergeben hat. Da sie bei der Destillation in beträchtlicher Menge entsteht, so ist sie neben der Aethylidenpropionsäure als eines der Hauptprodukte

bei der trockenen Destillation der Methylparakonsäure anzusehen. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig und geht dabei offenbar als Anhydrid über, dessen Bildung auch sonst, wie beobachtet wurde, leicht vor sich geht. Als eine Probe zur Analyse bei 70° getrocknet werden sollte, entwich Wasserdampf und die ganze Masse verflüssigte sich ohne wieder zu erstarren. In Wasser gegossen, sank das Oel unter und löste sich in der Kälte langsam, leicht dagegen beim Erwärmen wieder auf. Es war also Anhydridbildung schon bei ziemlich niederer Temperatur eingetreten. Die Fähigkeit, mit Wasserdämpfen überzugehen, hat sie mit der Citrakonsäure gemein, welche ja ebenfalls mit Wasserdämpfen unter Spaltung in Wasser und ihr Anhydrid flüchtig ist. In jüngster Zeit haben C. Hell und W. Mayer[1] bei der Einwirkung von fein verteiltem Silber auf Monobromisovaleriansäureäthylester eine zweibasische Säure erhalten, welche mit Wasserdämpfen flüchtig ist und leicht ein Anhydrid bildet, wodurch offenbar die Flüchtigkeit der Säure mit Wasserdämpfen bedingt ist.

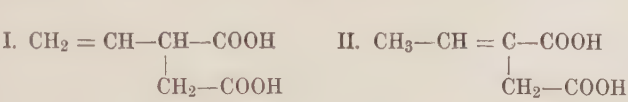
Was die Konstitution der Säure $C_6H_8O_4$ anbetrifft, so kann sie aus der isomeren Laktonsäure nur durch Sprengung des Laktonrings entstanden sein. Es wären dann folgende Möglichkeiten in Rücksicht zu ziehen. Aus der Säure

---

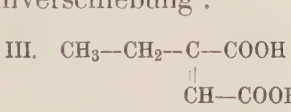
[1] Berichte XXII, S. 50.



könnten durch Sprengung des Laktonringes und eintretende doppelte Bindung drei verschiedene Säuren entstehen:



und durch Atomverschiebung:



Ferner käme noch die Möglichkeit einer Trimethylenbildung sowie die Annahme Fittigs[1] von ungesättigten Kohlenstoffatomen in Betracht.

Vergleicht man nun ihr Verhalten mit dem der Citrakonsäure, von der sie sich durch die Gruppe CH_2 unterscheidet, so ist folgendes zu bemerken:

In gleicher Weise wie die Citrakonsäure aus der Parakonsäure entsteht, erhält man die homologe Säure aus der Methylparakonsäure. Die Citrakonsäure bildet ein Anhydrid und ist mit Wasserdämpfen flüchtig, ebenso die homologe Säure. Demnach ist sie unzweifelhaft als eine methylirte Citrakonsäure aufzufassen, und ich will ihr daher den Namen Methylcitrakonsäure beilegen.

---

[1] Ann. d. Chem. 188, p. 95 ff.

Zur weiteren Charakterisirung der Säure wurden folgende Salze dargestellt:

Methylcitrakonsaures Calcium.

Das Calciumsalz wurde dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit Calciumcarbonat in gelinder Wärme. Nach dem Filtriren wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei schieden sich reichlich blättrige Krystalle ab, welche sich beim Erkalten wieder klar auflösten. Das Salz ist in heissem Wasser also viel schwerer löslich als in kaltem. Zur Analyse wurde das Salz in der Hitze abgeschieden und stellte so eine Masse von voluminösen Blättchen dar, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das erst bei ziemlich hoher Temperatur entweicht.

0,2413 gr der lufttrockenen Substanz verloren bei 150° 0,021 gr H_2O und lieferten 0,1641 gr $CaSO_4$.

Für $C_6H_6O_4Ca + H_2O$

	berechnet	gefunden
H_2O	9,00 %	8,70 %
Ca	20,00 %	20,00 %

Für wasserfreies Salz (0,2203 gr) $C_6H_6O_4Ca$

	berechnet	gefunden
Ca	21,98 %	21,91 %

Methylcitrakonsaures Baryum.

Das Baryumsalz wurde ebenso wie das Calciumsalz dargestellt. Dieses Salz ist ebenfalls ausserordentlich charakteristisch. Beim Erhitzen selbst ziemlich verdünnter Lösungen scheidet es sich in Gestalt von feinen Nädelchen ab, welche einen

asbestartigen Glanz besitzen. Beim Erkalten löst sich das abgeschiedene Salz wieder vollkommen auf. Das in der Hitze abgeschiedene Salz wurde lufttrocken zur Analyse verwandt. Es enthält 4 Mol. Krystallwasser, von dem ein Teil erst bei hoher Temperatur entweicht.

I. 0,2306 gr lufttrockener Substanz verloren bei 140° 0,0455 gr H_2O und lieferten 0,1527 gr $BaSO_4$.

II. 0,2513 gr lufttrockener Substanz verloren bei 140° 0,0492 gr H_2O und lieferten 0,1665 gr $BaSO_4$.

III. 0,2875 gr lufttrockener Substanz verloren bei 140° 0,0565 gr H_2O und lieferten 0,1911 gr $BaSO_4$.

IV. 0,3481 gr verloren bei 190° 0,0713 gr H_2O und lieferten 0,2305 gr $BaSO_4$.

Für $C_6H_6O_4Ba + 4\ H_2O$

	berechnet	gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
H_2O	20,51 %	19,73 %	19,58 %	19,65 %	20,48 %
Ba	39,03 %	38,93 %	38,96 %	39,08 %	38,93 %

Auf wasserfreies Salz $C_6H_6O_4Ba$

	berechnet	gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Ba	49,10 %	48,51 %	48,44 %	48,65 %	48,96 %

Das Salz hält ungefähr 1 % H_2O mit grosser Hartnäckigkeit zurück und gibt dasselbe erst vollkommen bei 190° ab. Ueber 200° erhitzt färbt sich das Salz gelb. Das zurückgehaltene Wasser entspricht annähernd $^1/_4$ Mol. H_2O.

Methylcitrakonsaures Silber.

Dieses Salz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Kalksalzes als weisser Niederschlag. In Wasser ist er, sowohl in heissem wie in kaltem,

sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen Nädelchen. Das Salz ist sehr lichtbeständig und lässt sich bei 100 ° ohne Zersetzung trocknen. Zur Analyse wurde das gefällte Salz mit Wasser gut ausgewaschen und bis zu constantem Gewicht getrocknet.

I. 0,3124 gr lieferten bei der Verbrennung 0,2278 gr CO_2 und 0,0531 gr H_2O.
II. 0,3041 gr hinterliessen 0,1830 gr Ag.
Für $C_6H_6O_4Ag_2$

	berechnet	gefunden
C	20,11 %	19,89 %
H	1,68 %	1,89 %
Ag	60,33 %	60,17 %

Der Destillationsrückstand.

Der saure Destillationsrückstand, aus welchem die Aethylidenpropionsäure und die Methylcitrakonsäure mittels des Dampfstromes entfernt waren, wurde auf ein kleines Volum eingedampft. Im Exsiccator erstarrte die ganze Menge zu einer gelblichen krystallinischen Masse, welche zum grössten Teil aus unveränderter Laktonsäure und zum geringeren Teil aus einer isomeren Säure bestand. Dieselben lassen sich durch Behandeln mit kaltem Chloroform trennen. Die Laktonsäure geht leicht in Lösung, während die neue Säure als Pulver zurückbleibt. Aus dem Filtrat lässt sich durch Entfernen des Lösungsmittels und nochmaliges Behandeln mit Chloroform eine weitere Menge der Säure gewinnen.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure rein. In kaltem Wasser ist sie

schwer löslich und scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung in glänzenden zu Büscheln verwachsenen Prismen ab, welche im Aussehen der Bernsteinsäure sehr ähnlich sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 166—167° gefunden. In Aether ist die Säure schwer löslich; in der Wärme löst sie sich darin auf und krystallisirt dann in prismatischen Formen. In Chloroform ist sie unlöslich. Zur Analyse wurde die aus Wasser umkrystallisirte Säure bei 100° getrocknet.

0,2243 gr gaben bei der Verbrennung 0,4102 gr CO_2 und 0,1190 gr H_2O.

Für $C_6H_8O_4$

	berechnet	gefunden
C	50,00 %	49,87 %
H	5,56 %	5,89 %

Aus der Analyse der Säure und ihrer weiter unten zu beschreibenden Salze ergibt sich, dass sie isomer mit der Methylparakonsäure und der Methylcitrakonsäure und wie die letztere Säure zweibasisch ist. Von der Methylcitrakonsäure unterscheidet sie sich aber in ihren Eigenschaften, indem die erstere mit Wasserdämpfen überdestillirt, Anhydrid bildet und in Wasser und Chloroform löslich ist, während die isomere Säure mit Wasser nicht flüchtig, in kaltem Wasser schwer löslich und in Chloroform unlöslich ist.

Die beiden Säuren gehören ihrer Constitution C_4H_6 $(COOH)_2$ nach in die Fumarsäurereihe nud schliessen sich in ihrem Verhalten der Itakon- und

Citrakonsäure an. Die Methylcitrakonsäure entspricht der Citrakonsäure, und die isomere Säure, die ich Methylitakonsäure nenne, entspricht der Itakonsäure.

Auch hinsichtlich des Schmelzpunktes zeigen sie ähnliches Verhalten, indem die Differenz annähernd die gleiche ist.

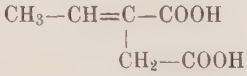
Citrakonsäure Schmp. 91° } Diff. 70°
Itakonsäure Schmp. 161° }

Methylcitrakonsäure Schmp. 100—101° } Diff. 66°
Methylitakonsäure Schmp. 166—167° }

Was das chemische Verhalten betrifft, so lassen sich die Methylitakonsäure und Methylcitrakonsäure ebenfalls leicht ineinander überführen, und wie die Itakonsäure und Citrakonsäure die gleiche Methylbernsteinsäure geben, liefern ihre Homologen dieselbe Aethylbernsteinsäure.

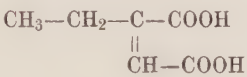
Die Methylparakonsäure nimmt sonach hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Destillation eine Mittelstellung ein zwischen der Parakonsäure und den höheren Homologen. Die Parakonsäure gibt ausschliesslich Citrakonsäure, die Terebinsäure, Aethyl-, Propyl-, Isopropylparakonsäure liefern zum allergrössten Teil ungesättigte einbasische Säuren, während die Methylparakonsäure sowohl die einbasische als die zweibasischen ungesättigten Säuren liefert. Man kann an diesem Beispiel deutlich erkennen, welchen Einfluss die Anhäufung von Kohlenstoffatomen auf die Stabilität einer chemischen Verbindung auszuüben vermag.

Was die Constitution nun der beiden isomeren Säuren anbetrifft, so könnte man versucht sein, ihnen die analoge Struktur wie der Citrakonsäure und Itakonsäuae beizulegen. Die Methylitakonsäure würde dann

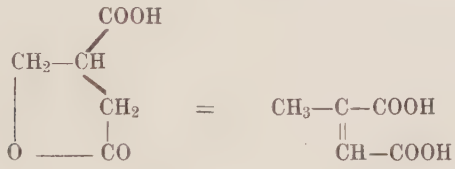


sein und diese Formel stünde dann in Uebereinklang mit der gleichzeitig verlaufenden Spaltung der Methylparakonsäure in Kohlensäure und Aethylidenpropionsäure ($CH_3—CH=CH—CH_2—COOH$).

Der Methylcitrakonsäure dürfte die Formel



zukommen, wobei man die nämliche Atomverschiebung annehmen müsste wie bei Umwandlung der Parakonsäure in die Citrakonsäure:



Offenbar entsteht ja auch bei der Destillation der Parakonsäure zunächst Itakonsäure, die sich dann in Wasser und Citrakonsäureanhydrid spaltet.

Diese Formeln haben jedoch nur hypothetischen Wert, solange die Ursachen der Isomerie in der

Fumarsäurereihe nicht klar gelegt sind und man die Wahl hat nach Fittig freie Valenzen oder nach Wislicenus geometrische Isomere anzunehmen.

Methylitakonsaures Calcium.

Die wässrige Lösung der freien Säure wurde mit kohlensaurem Kalk unter gelindem Erwärmen neutralisirt. Die von überschüssigem Calciumcarbonat abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallabscheidung eingedampft. Vom Wasserbad genommen löste sich beim Erkalten das abgeschiedene Salz wieder klar auf. Es ist also in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Das in der Hitze abgeschiedene Salz besteht aus glänzenden voluminösen Blättchen, die lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser enthalten; letzteres entweicht erst bei 150°

I. 0,2481 gr lufttrockener Substanz gaben 0,1677 $CaSO_4$.

II. 0,2327 gr lufttrockener Substanz verloren bei 150° 0,0202 gr H_2O und gaben 0,1582 gr $CaSO_4$.

Für $C_6H_6O_4\ Ca + H_2O$

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
H_2O	9,00 %	—	8,68 %
Ca	20,00 %	19,88 %	20,00 %

Für wasserfreies Salz $C_6H_6O_4\ Ca$

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Ca	21,97 %	—	21,90 %

Methylitakonsaures Baryum.

Die Säure wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und die Lösung nach dem Filtriren auf ein kleines

Volumen eingedampft. Als sich Krystalle abzuscheiden begannen, wurde das Becherglas vom Wasserbade genommen. Beim Erkalten schied sich jedoch nichts mehr ab. Lässt man nun noch etwas verdunsten, so scheidet sich das Salz oft in charakteristischen zu Kugeln vereinigten keilförmigen Krystallen ab, welche eine von einem Punkte ausgehende radialfasrige Gruppirung zeigen. Es enthält $^1{}_2$ Mol. Krystallwasser, welches erst nach längerem Trocknen bei 220° entweicht. Wie die übrigen Salze der Säure, verträgt auch das Baryumsalz hohe Temperatur ohne Zersetzung.

I. 0,2393 gr lufttrockener Substanz gaben 0,1937 gr $BaSO_4$.

II. 0,2964 gr lufttrockener Substanz verloren bei 220° 0,0093 gr H_2O und lieferten 0,2399 gr $BaSO_4$.

Für $C_6H_6O_4$ Ba + $^1/_2$ H_2O

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
H_2O	3,13 %	—	3,14 %
Ba	47,57 %	47,59 %	47,57 %

Für wasserfreies Salz $C_6H_6O_4$ Ba

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Ba	49,10 %	—	49,15 %

Methylitakonsaures Silber.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silberlösung zu der Lösung des Baryumsalzes als schweres krystallinisches Pulver. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Es ist ausserordentlich lichtbeständig und

fängt erst bei 140° an sich zu zersetzen. Zur Analyse wurde der gut ausgewaschene Niederschlag bis zu constantem Gewicht bei 100° getrocknet.

I. 0,3617 gr Substanz gaben 0,2672 gr CO_2 und 0,0580 gr H_2O und hinterliessen 0,2176 gr Ag.

II. 0,2526 gr gaben 0,1521 gr. Ag.

Für $C_6H_6O_4Ag_2$

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C	20,11 %	20,17 %	—
H	1,68 %	1,78 %	—
Ag	60,33 %	60,16 %	60,21 %

Umwandlung der beiden Säuren in einander.

Erhitzt man die Methylcitrakonsäure vom Schmelzpunkte 100—101° in concentrirter wässriger Lösung im zugeschmolzenen Rohr 6—8 Stunden auf 150°, so zeigt sich beim Erkalten die Röhre von Krystallen erfüllt. Dieselben wurden aus Wasser umkrystallisirt und zeigten dann den Schmelzpunkt 166—167°. Die Methylcitrakonsäure war also in die Methylitakonsäure übergegangen, mit der die erhaltene Säure auch in Krystallform und allen anderen Eigenschaften übereinstimmte.

Es wurde andrerseits auch versucht die Methylitakonsäure in die isomere Methylcitrakonsäure überzuführen. Zu diesem Zwecke wurde $^1/_2$ gr Methylitakonsäure aus einem knieförmig gebogenen Rohre destillirt. Im Verlauf der Destillation färbte sich die

geschmolzene Säure immer dunkler, während ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat überging. Die Säure zersetzt sich bei der Destillation in beträchtlicher Menge, indem im Destillirrohr eine ziemliche Menge Kohle zurückblieb.

Das Destillat löste sich beim Erwärmen mit Wasser grösstenteils auf, während eine dunkle ölige Substanz ungelöst blieb, die durch ein benetztes Filter abfiltrirt werden konnte. Die Lösung hinterliess nach dem Verdunsten im Vacuum eine weisse Krystallmasse, welche von 92—100° schmolz. Die geringe Menge wurde in das Baryumsalz übergeführt und zeigte dann die charakteristische Eigenschaft des methylcitrakonsauren Baryums sich beim Erhitzen abzuscheiden und beim Erkalten wieder in Lösung zu gehen. Bei der geringen Menge der überdestillirten Menge war es jedoch nicht möglich eine weitere Reinigung vorzunehmen. Es ist sonach anzunehmen, dass ein immerhin beträchtlicher Teil der Methylitakonsäure in die isomere Methylcitrakonsäure übergegangen ist.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die Methylitakonsäure und die Methylcitrakonsäure.

1,5 gr Methylitakonsäure wurden in Wasser gelöst und in stets schwach sauer gehaltener Lösung mit einem Ueberschuss von vierprozentigem Natriumamalgam bei Wasserbadtemperatur behandelt. Die Reduktion ist nach Verlauf von wenigen Stunden

beendigt. Die vom Quecksilber abgegossene Lösung wurde mit Schwefelsäure stark angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben blieb eine in Aether leicht lösliche krystallinische Masse zurück. Die Menge desselben betrug 1,4 gr. In Wasser ist die reduzirte Säure leicht löslich. Sie krystallisirt aus der stark eingeengten Lösung in harten, zu Warzen verwachsenen, feinen Nädelchen heraus. Der Schmelzpunkt wurde bei 98—99° gefunden. Die Analyse ergab folgende Werte:

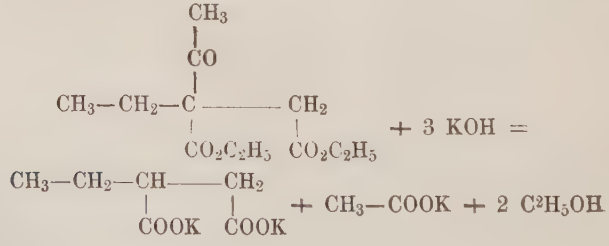
0,2616 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4706 gr CO_2 und 0,1629 gr H_2O.

Für $C_6H_{10}O_4$

	berechnet	gefunden
C	49,31 %	49,07 %
H	6,85 %	6,92 %

Die Methylitakonsäure nimmt also bei der Einwirkung von Natriumamalgam zwei Atome Wasserstoff auf und geht in die Aethylbernsteinsäure über.

Huggenberg[1], der diese Säure zuerst dargestellt hat, erhielt sie aus α-Aethylacetbernsteinsäureäthylester durch Verseifen mit Kali nach der Gleichung:



[1] Ann. d. Chem. 192, p. 149.

Er fand den Schmelzpunkt bei 98°. Auch im Aussehen der Krystalle und in den Löslichkeitsverhältnissen stimmt meine Säure mit der von ihm dargestellten Aethylbernsteinsäure überein.

Die Methylcitrakonsäure wurde auf dieselbe Weise wie die Methylitakonsäure mit vierprozentigem Natriumamalgam behandelt. Die durch Reduktion entstandene Säure ist ebenfalls in Aether und Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung in denselben zu Warzen vereinigten Nädelchen wie die aus der Methylitakonsäure dargestellte Aethylbernsteinsäure. Der Schmelzpunkt wurde ebenfalls bei 98—99° gefunden. An demselben Thermometer schmolz die aus Methylitakonsäure und Methylcitrakonsäure dargestellte Aethylbernsteinsäure gleichzeitig.

Die Analyse ergab:

I. 0,3044 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,5465 gr CO_2 und 0,1912 gr H_2O.

II. 0,2631 gr Substanz lieferten 0,4751 gr CO_2 und 0,1681 gr H_2O.

Für $C_6H_{10}O_4$

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C	49,31 %	48,97 %	49,25 %
H	6,85 %	6,98 %	7,10 %

Die aus den beiden isomeren Säuren gewonnenen Aethylbernsteinsäuren sind demnach mit einander

und mit der von Huggenberg dargestellten Säure identisch.

Einwirkung von Salpetersäure auf die Methylcitrakonsäure.

0,5 gr Methylcitrakonsäure wurden nach der Fittig'schen Vorschrift mit einem Gemisch von 1 Teil käuflicher conc. Salpetersäure und 4 Teilen Wasser bis zum Auftreten roter Dämpfe erhitzt; beim Erkalten schied sich hierauf das Reaktionsprodukt ab. Dasselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und bildete so kleine glänzende undeutliche Krystalle. Dieselben sind in heissem Wasser schwer löslich. Der Schmelzpunkt wurde bei 194—196° gefunden. Die Säure schmilzt viel höher als die Methylitakonsäure und Methylcitrakonsäure und steht vielleicht zu letzterer in demselben Verhältnis wie die Mesakonsäure zur Citrakonsäure.

Von einer genaueren Untersuchung musste ich absehen, weil mir keine genügende Menge von Methylcitrakonsäure mehr zur Verfügung stand.

Lebenslauf.

Ich, Ignaz Fränkel, Sohn des Kaufmanns Louis Fränkel, bin am 12. Februar 1865 zu Würzburg geboren. Herbst 1874 trat ich in das dortige humanistische Gymnasium ein und verliess dasselbe 1883 mit dem Zeugnis der Reife, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Die drei ersten Semester meiner Studienzeit verbrachte ich in Würzburg, zwei in Heidelberg und eines in Leipzig. Hierauf kehrte ich zur Absolvirung meiner Militärpflicht nach Würzburg zurück. Herbst 1887 bezog ich die Universität Strassburg, der ich bis zum Sommersemester 1889 angehörte. Meine Lehrer waren die Herren Professoren: Wislicenus, Kohlrausch, Sachs, Sandberger, Kölliker in Würzburg; Bunsen, Kopp, Quinke in Heidelberg; Wislicenus, Stohmann in Leipzig; Fittig, Bücking, Kohlrausch, Kundt, Wolff und Stenger in Strassburg.

Diesen meinen verehrten Lehrern spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.